

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①⑪ N° de publication : **2 599 275**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **86 08084**

⑤① Int Cl⁴ : B 01 J 29/06; C 07 C 45/45, 49/76.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 3 juin 1986.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP I « Brevets » n° 49 du 4 décembre 1987.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Etablissements publics dits : CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et
CENTRE DE COOPERATION INTERNATIONALE EN RE-
CHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT.*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : Bich Huong Chiche, Patrick Geneste, Ca-
therine Gauthier, François Figueras, François Fajula, Annie
Finiels, J. Graille et D. Pioch.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤④ Catalyseurs à base d'argile du type smectite, leur procédé d'obtention et leur application à l'acylation d'hydrocar-
bures aromatiques.

⑤⑦ Ces catalyseurs sont caractérisés par le fait qu'ils présen-
tent au moins les propriétés suivantes : une distance basale
déterminée à l'air et à la température ambiante d'au moins 10
Å, et des cations de compensation ou des cations échangea-
bles dont au moins 10 meq/100 g d'argile sèche sont des
cations du type de ceux appartenant à la classe des acides
durs, selon la classification établie par R. G. Pearson (Journal
of the America Chemical Society, 85, 22, 1963, p. 3533, 3539).

FR 2 599 275 - A1

D

La présente invention concerne de nouveaux catalyseurs à base d'argile du type smectite, leur procédé d'obtention et leur application plus particulière à l'acylation d'hydrocarbures aromatiques.

5 On connaît déjà un grand nombre de catalyseurs à base d'argiles. On sait aussi utiliser, en tant que catalyseurs, des argiles de structure feuilletée pontées par des oxydes métalliques.

La présente invention vise, en tant que catalyseurs,
10 plus particulièrement adaptés à l'acylation des hydrocarbures aromatiques, des argiles du type smectite présentant une distance basale à l'air et à la température ambiante d'au moins 10 Å et des cations de compensation ou des cations échangeables, dont au moins 10 meq/100g d'argile sèche sont des cations
15 du type de ceux appartenant à la classe des acides durs selon la classification établie par R.G. Pearson (Journal of the American Chemical Society, 85, 22, 1963, p. 3533, 3539).

Parmi les cations appartenant à cette classe, on citera avantagement les cations Al^{3+} , H^{+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} .

20 La présente invention couvre également un procédé d'obtention de telles argiles ainsi que leur application en tant que catalyseurs d'acylation d'hydrocarbures aromatiques.

De façon générale, le procédé d'obtention des argiles selon l'invention consiste en la mise en contact d'une
25 argile de départ du type smectique d'origine quelconque avec un sel d'un cation appartenant à la classe des acides durs tels que définis ci-dessus, stade opératoire éventuellement suivi d'une étape de déshydratation.

La description et les exemples qui vont suivre
30 feront mieux ressortir la portée et l'intérêt de la présente invention.

On sait que les minéraux argileux du type smectite, comme la bentonite, la montmorillonite et la beidellite sont des silicates à structure lamellaire, chaque feuillet de
35 cette structure étant constitué d'un certain empilement de couches tétraédriques et octaédriques.

On sait aussi que, dans le cas particulier des argiles du type smectite spécialement en cause dans la présente invention, les feuillets sont constitués de trois couches, à savoir : une couche octaédrique

5 comprise entre deux couches tétraédriques. De plus, entre les feuillets se trouvent localisées des molécules d'eau. Les propriétés physiques et chimiques des différents minéraux de ce groupe sont similaires.

C'est ainsi que dans le cas, par exemple, des
10 montmorillonites, il a été montré que leur composition chimique est intermédiaire entre celle de la pyrophyllite $[\bar{\text{Si}}_4\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2]^-$ et de talc $[\bar{\text{Si}}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2]^-$. En effet, dans la couche octaédrique, il y a eu substitution d'atomes d'aluminium par du magnésium. La répartition de ces
15 substitutions est totalement désordonnée. Il est du reste à noter que les atomes d'aluminium peuvent aussi être remplacés par des atomes de petite dimension tels que, par exemple, des atomes de fer, de chrome, de zinc, de molybdène... De plus, dans les couches tétraédriques, le
20 Si^{4+} peut être remplacé partiellement par de l' Al^{3+} .

Sur le plan structural, on peut dire que la montmorillonite est très proche de la pyrophyllite. Or dans la structure de cette dernière, on constate la superposition de couches formées chacune d'un plan d'ions Al^{3+}
25 entouré de plans d'atomes d'oxygène et de groupements oxhydyles, l'ensemble étant compris entre deux couches de tétraèdres SiO_4 . La couche octaédrique centrale peut être considérée comme une couche de gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ dans laquelle deux des trois groupes (OH) externes sont
30 remplacés par les atomes d'oxygène situés à la pointe des tétraèdres Si-O du réseau pseudo-hexagonal Si_4O_{10} .

Une telle structure qui est feuilletée est alors couramment caractérisée par l'espacement interfoliaire, c'est-à-dire la distance qui sépare deux feuillets, ou
35 bien par la distance basale, laquelle représente la somme

de l'espacement interfoliaire et de l'épaisseur d'un
feuillet. La valeur de ces espacements dépend de la na-
ture des cations localisés entre les feuillets et de la
quantité d'eau adsorbée par le minéral, laquelle teneur
5 en eau dépend à son tour également de la nature du cation
interfoliaire. Cette eau se place entre les feuillets et
l'épaisseur d'une couche est de l'ordre de 3 Å.

Pour ce qui est de la présence des cations loca-
lisés entre les feuillets, ceux-ci peuvent résulter d'opé-
10 rations de substitutions et ces dernières peuvent faire
apparaître un déficit de charges positives puisque la
valence de l'atome remplaçant est plus faible que celle
de l'atome remplacé.

L'excès de charges négatives qui en résulte est
15 compensé par l'adsorption de cations dits "cations com-
pensateurs" qui se trouvent le plus souvent localisés à
la surface du feuillet car ils sont, en général, trop
gros pour pénétrer à l'intérieur. On les appelle aussi
"cations échangeables" car, en solution, ils peuvent être
20 facilement échangés par d'autres cations.

Il est à préciser que, pour une montmorillonite,
la distribution des substitutions est totalement désor-
donnée. Il s'ensuit que la répartition des charges qui en
résulte est faite au hasard et, par suite, la distribu-
25 tion des cations compensateurs est aussi totalement désor-
donnée.

Il se trouve alors que les cations échangeables
jouent un rôle très important dans le comportement des
smectites. Leur présence, ajoutée au caractère bidimen-
30 sionnel des argiles, permet d'augmenter la distance entre
les feuillets, selon la taille du cation introduit et son
degré d'hydratation. C'est le phénomène de "gonflement"
caractéristique des smectites, dites aussi "argiles gon-
flantes" augmentant ainsi l'espacement interfoliaire.

35

Le phénomène de gonflement des argiles est utilement employé pour introduire des ponts ou piliers entre les feuillets par l'intermédiaire de complexes métalliques. Ces piliers maintiennent alors les feuillets écartés. La
5 synthèse d'argiles pontées est du reste décrite dans de nombreux brevets et publications. On citera, par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4.176.090, 4.248.739, l'article de Lahav et al. (Clays and Clay Minerals, 26, 107 (1978)), les demandes de brevet européen n° 130.055
10 et 73.718.

Or, on constate, comme le montre le tableau 1 ci-après, dans le cas de l'application de la montmorillonite en tant que catalyseurs d'acylation d'hydrocarbures aromatiques, que dans les argiles pontées et non échangées (voir par
15 exemple les expérimentations n° 14 et 20), la teneur en cations est difficile à évaluer car, après leur préparation par des procédés connus, en particulier après l'étape de calcination, des protons sont engendrés. Ceux-ci migrent dans la couche octaédrique de l'argile et ne sont alors
20 que partiellement accessibles aux réactifs. Le fait que les catalyseurs soient faiblement actifs dans la catalyse en cause montre qu'une partie des protons peut néanmoins participer à la réaction. Cette migration des protons justifie alors l'étape de restitution de la capacité
25 d'échange que l'on doit réaliser dans les argiles pontées pour introduire d'autres cations. La présente invention couvrant aussi bien les argiles pontées que les argiles naturelles, une telle restitution pourra s'effectuer en traitant une argile pontée, par exemple, par du carbonate de K^+ et/ou Na^+ , tel que cela a été décrit dans le
30 brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.271.043. On assiste alors à une extraction des protons de la couche octaédrique et au remplacement de ceux-ci par Na^+ et/ou K^+ ;

ces derniers occupent alors l'espace interfoliaire. Na^+ et/ou K^+ peuvent ensuite être échangés comme dans le cas de l'argile de départ.

5 En se reportant toujours au tableau 1 ci-après, on constate de façon inattendue que, dans le cas des expérimentations N° 3 à 10 où les cations échangés sont du type "acides durs" tels que définis ci-dessus, les pourcentages de conversion sont compris entre 70 et 100 % et les rendements en produits acylés varient entre 25 et 80 %.

10 Par contre, dans le cas des expérimentations n° 11 à 13 où les cations échangés sont du type "acides mous" ou intermédiaires, les pourcentages de conversion sont compris entre 20 et 40 % et les rendements en produits acylés varient entre 0 et 15 %.

15 On remarquera aussi que la température de la réaction joue un rôle important. Dans l'expérimentation n° 7, on constate que le rendement est nul à la température de reflux du solvant (benzène).

20 De même, le taux d'échange de cations est primordial. La teneur en cations doit être au moins égale à 10 meq/100g d'argile sèche pour que la réaction ait lieu (voir expérimentation n° 15).

Ainsi les résultats figurant au tableau 1 ci-après montrent que les argiles naturelles ou les argiles pontées ont le même comportement vis-à-vis des cations. En effet, on
25 constate que parmi les cations échangés, seuls Al^{3+} , H^+ , Ce^{3+} , Zr^{4+} sont actifs, alors que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est peu actif et Zn^{2+} , Cu^{2+} sont inactifs.

La présente invention couvre donc les argiles du premier type.

Tableau 1 : Réaction d'acylation catalysée par montmorillonites échangées

Expérien- tation N°	Cation échangé	Teneur (meq/100g argile)	Solvant aromatique (conditions a et b)	Acide $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$ $n =$	Conversion ^c (% acide disparu après 48h)	Rendement en produits acylés (o + m + p)
1	Montmorillonite de départ		toluène ^a	12	20	0
2	"	"	o-xylène ^a	16	42	12
3	Al^{3+}	65	toluène ^a	12	94	60
4	Al^{3+}	65	o-xylène ^a	8	90	55
5	Al^{3+}	65	m-xylène ^a	16	90	80
6	Al^{3+}	65	p-xylène ^a	8	90	50
7	Al^{3+}	65	benzène ^b	8	90	26
8	Ce^{3+}	70	toluène ^a	12	100	25
9	Zr^{4+}	65	toluène ^a	12	90	30
10	H^+		toluène ^a	12	73	50
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	70	toluène ^a	8	40	15
12	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	70	toluène ^a	12	20	12
13	Cu^{2+}	65	toluène ^a	12	20	0

a) réaction en ballon, sous pression atmosphérique et à la température de reflux
du solvant aromatique

(toluène : 110,6°C ; o-xylène : 143-145°C ; m-xylène : 138-139°C ; p-xylène : 135°C)

b) réaction en autoclave à la pression de vapeur du solvant à 160°C

c) % acide disparu : % acide adsorbé dans l'argile + % acide transformé en produits
acylés

2) Montmorillonites pontées - Réaction de l'acylation du toluène par l'acide laurique (n=12C)

Expérien- tation N°	Agent de pontage	Cation échangé	Teneur (meq/100g argile)	Conversion (% acide disparu après 48h)	Rendement en produits acylés (o + m + p)
14	Al ₂ O ₃	néant	non déterminable	17	10
15	Al ₂ O ₃	Ce ³⁺	6	20	0
16	Al ₂ O ₃	Ce ³⁺	46	80	30
17	Al ₂ O ₃	H ⁺	10	20	10
18	Al ₂ O ₃	H ⁺	40	70	35
19	Al ₂ O ₃	Zn ²⁺	50	5	0
20	ZrO ₂	néant	non déterminable	83	21
21	ZrO ₂	Ce ³⁺	65	90	30

L'intérêt et la portée de l'invention ressortiront encore plus clairement de la description et des exemples qui vont suivre.

A) Technique d'échange de cations dans l'argile

5 75 g de montmorillonite sont dispersés dans un litre de solution 0,5 N d'un sel du cation à introduire tel que nitrate, chlorure, sulfate. On agite pendant 24 heures. On décante, l'argile est lavée ensuite successivement trois fois avec un litre d'eau distillée. A chaque lavage, on laisse
10 agiter pendant 3 heures dans l'eau avant de filtrer. A la fin des lavages, l'argile est essorée, séchée à l'air chaud (40°C) pendant 12 heures puis broyée.

B) Technique d'intercalation des argiles

15 Au lieu d'être un cation, on intercale un polyhydroxycation qui est ensuite déshydraté par calcination pour conduire à un oxyde stable qui maintient écartés les feuillets de l'argile. Parmi les polyoxycations, ceux obtenus par hydrolyse des sels d'aluminium ou de zirconium sont les plus adaptés (cf demande de brevet français n° 85.15993 du 28 Octobre 1985).

20 Le tableau 2 ci-dessous caractérise les distances basales des argiles obtenues par les deux techniques ci-dessus.

Tableau 2

<u>Distance basale des différentes argiles par RX:</u>	
25	Montmorillonites échangées d_{001} (Å) (humidité relative 15 %)
	naturelle 14,7
	H ⁺ 10,0
	Al ⁺⁺⁺ 15,4
	Ce ⁺⁺⁺ 16,7
30	Zr ⁺⁺⁺⁺ 14,0
	Fe ⁺⁺⁺ 11,7
	Cu ⁺⁺ 12,5
	Montmorillonites intercalées d_{001}
35	(Al ₂ O ₃) 17,7
	(ZrO ₂) 18

Les mesures étaient faites avec un diffractomètre CGR Teta 60 dans les conditions suivantes : anticathode $\text{CuK}\alpha$ 40 KV, 20 mA, vitesse de balayage $2^\circ/\text{mn}$.

C) Mise en oeuvre de la réaction d'acylation

L'argile est déshydratée soit par calcination à 150°C sous faible courant d'air, soit portée au reflux azéotropique dans le solvant aromatique utilisé pour être acylé.

La réaction se fait soit sous pression atmosphérique si la température d'ébullition du solvant est supérieure à 100°C, soit en autoclave sous la pression de vapeur du solvant à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant.

Pour 2 grammes d'argile hydratée, on utilise de 2 à 2,5 mmoles d'acide carboxylique et 40 cm^3 de solvant aromatique.

A la fin de la réaction, on filtre l'argile, on rince trois fois avec 20 cm^3 de solvant aromatique et on évapore sous vide. Le produit brut est pratiquement pur. L'argile est recyclable après déshydratation soit par reflux azéotropique, soit par calcination. Le tableau 1 ci-dessus illustre les taux de conversions et rendements obtenus avec les argiles selon l'invention, et le tableau 3 ci-après illustre, dans le cas de la montmorillonite échangée par Al^{3+} , l'influence de la longueur de la chaîne de l'acide sur la réactivité dans l'acylation du toluène.

Tableau 3

Réactivité de la montmorillonite échangée par Al^{3+} par rapport à la longueur des acides carboxyliques

30	Toluène + $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$	Rendement après 48 heures
	Acide acétique $n = 3$	Trace
	Acide propionique $n = 4$	12 %
	Acide caproïque $n = 6$	28 %
	Acide octanoïque $n = 8$	45 %
35	Acide laurique $n = 12$	60 %
	Acide palmitique $n = 16$	80 %

Avantages du procédé

L'argile est très bon marché.

Le stockage ne pose pratiquement pas de problème par rapport aux catalyseurs classiques (AlCl_3 , BF_3 , HF ...) dont
 5 le dégagement de vapeur acide cause des problèmes de corrosion.

L'avantage réside également dans la simplicité de la méthode et la récupération directe du catalyseur.

D) Sélectivité de la réaction par rapport aux différents isomères

10 L'analyse des différents isomères se fait par chromatographie en phase vapeur avec un système à injection de type "en ligne" et une colonne capillaire de type CP Wax.

15 Le tableau 4 ci-après illustre cette sélectivité.

Tableau 4

	Réaction		% isomères		
	RCOOH + toluène + Catalyseur	Acide	ortho	méta	para
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propionique	3	13	84
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	caproïque	3	10	87
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	octanoïque	5	9	86
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	laurique	5	11	84
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitique	5	10	85

25

Conclusion : la longueur des acides n'influence pas le pourcentage d'isomères.

Tableau 5

Cations		ortho	méta	para
5	H ⁺	6	6	88
	Al ³⁺	5	11	84
	Ce ³⁺	4	12	84

10 Conclusion : la nature des cations échangés dans l'argile n'a pas beaucoup d'influence sur le pourcentage d'isomères.

REVENDICATIONS

1. En tant que catalyseurs plus particulièrement adaptés à l'acylation des hydrocarbures aromatiques, les argiles du type smectite sont caractérisées par le fait qu'elles présentent au moins les propriétés suivantes : une
5 distance basale déterminée à l'air et à la température ambiante d'au moins 10 Å, et des cations de compensation ou des cations échangeables dont au moins 10 meq/100g d'argile sèche sont des cations du type de ceux appartenant à la classe des acides durs, selon la classification établie par R.G. Pearson
10 (Journal of the American Chemical Society, 85, 22, 1963, p. 3533, 3539).

2. L'argile du type smectite selon la revendication 1 caractérisée en ce que les cations appartenant à la classe telle que définie dans cette revendication sont les cations
15 Al^{3+} , H^{+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} .

3. Procédé d'obtention des argiles selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'argile de départ du type smectite d'origine quelconque avec un sel d'un cation appartenant à la classe des
20 acides durs telle que définie à la revendication 1, puis à faire suivre cette opération éventuelle et si nécessaire d'une étape de déshydratation.

4. Dans leur application en tant que catalyseurs d'acylation des hydrocarbures aromatiques, les argiles sont
25 utilisées à l'état déshydraté, ladite réaction d'acylation se caractérisant par le fait qu'elle est effectuée en présence d'un solvant sous pression atmosphérique si la température d'ébullition dudit solvant est supérieure à 100°C et sous la pression de vapeur dudit solvant dans le cas de sa
30 conduite à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant.